Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017394

International filing date: 24 November 2004 (24.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2003-393849

Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



26.11.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年11月25日

出 願 番 号 Application Number: 特願2003-393849

[ST. 10/C]:

[JP2003-393849]

出 願 人
Applicant(s):

バブコック日立株式会社

AL 3

2005年 1月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office .)· "



特許願 【書類名】 B280012782 【整理番号】 平成15年11月25日 【提出日】 特許庁長官殿 【あて先】 B01D 53/00 【国際特許分類】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 加藤 泰良 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 宮本 英治 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 藤澤 雅敏 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 今田 尚美 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 石坂 浩 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 小林 和樹 【氏名】 【発明者】 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社 呉研究所 【住所又は居所】 内 広田 健 【氏名】 【特許出願人】 000005441 【識別番号】 バブコック日立株式会社 【氏名又は名称】 小川 隼人 【代表者】 【代理人】 【識別番号】 100076587 【弁理士】 川北 武長 【氏名又は名称】 03-3639-5592 【電話番号】 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 006688 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1

【物件名】

【物件名】

【物件名】

【物件名】

明細書 1

要約書 1

図面 1

【包括委任状番号】 9006602

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

排ガス中のNOをNO2 に酸化する、貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項2】

前記酸化触媒層とメタルラスの間に金属酸化物からなる中間層が設けられていることを 特徴とする請求項1に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項3】

前記積層体が筒状の金属枠に収容され、かつ該金属枠と接する積層体の周囲が無機繊維シートでシールされていることを特徴とする請求項1または2に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項4】

前記積層体の積層面が前記金属枠の開口部に面するように収容されていることを特徴と する請求項3に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項5】

前記積層体の側面が前記金属枠の開口部に面するように収容されていることを特徴とする請求項3に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

【請求項6】

請求項 $1\sim4$ のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

【請求項7】

請求項1~3または請求項5のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に直交するように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。

【請求項8】

請求項 $1\sim 5$ のいずれかに記載のフィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に設置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】ディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ、排ガス浄化方法および浄化装置。

【技術分野】

[0001]

本発明は、ディーゼルエンジンから排出されるガス中に含まれる粒状物質(DP)を、低通風損失かつ特別なメンテナンスをすることなく除去することができる安価なディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ、これを用いた浄化方法および浄化装置に関する。

【背景技術】

[0002]

ディーゼルエンジン(DE)は、内燃機関の中で最も効率の高いものの1つであり、一定出力当りの二酸化炭素(CO_2)の排出量が低く、また重油などの低質燃料を使用できるため、経済的にも優れている。このため、近年、地球温暖化防止のため、エネルギー利用効率が高く、 CO_2 排出量の低いディーゼルエンジンを用いた車や定置式の発電設備が見直され、多用される傾向にある。

しかし、重質油や軽油を燃料とするディーゼルエンジンは、未燃炭化水素と煤が一体化した粒状物質(DP)の排出量が多く、公害の元凶になっていることが社会問題になっている。このため、ディーゼルエンジンメーカおよび自動車メーカなどの各方面においてDP P除去に関する研究、開発が進められ、優れた除去性能を有するフィルタや、前置の酸化触媒やフィルタに酸化触媒を担持して排ガス中の一酸化窒素(NO)を二酸化窒素(NO2) に酸化して煤を燃焼させ、長期間煤の詰まりを防止するように工夫されたDPフィルタ(DPF)に関する研究・発明がなされている(例えば、非特許文献 1 等)。

[0003]

これらの開発の多くは、排ガスを数 μ mの多孔質セラミックスの薄壁に通して濾過することを目指したものであり、その形状には、板状または円筒状の金属やセラミックス焼結フィルタ、ハニカム状のセラミックス多孔成形体の目を交互に埋めてフィルタに用いるもの、または微細な金属線織布をフィルタに用いるものなどが知られている。さらに、それらの目詰まりを防止または緩和するため、これらのフィルタにNOのNO2 への酸化機能を持たせて煤を酸化燃焼させるものが知られている(例えば、特許文献 1、 2等)。

【非特許文献1】産業環境管理協会、環境管理Vol.37, p441-449

【特許文献1】特開平1-318715号公報

【特許文献2】特開昭60-235620号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

上記した従来技術は、DPの捕集効率が高く、優れた性能を有するものであるが、軽油や重油を燃料とする場合や、DEを用いた定置式発電設備などに使用する場合には次のような問題点を有している。

- (i) 微細な細孔でDPを濾過することを基本原理とするフィルタ材であり、通風損失が 大きく、効率の高いDEの特質を損なうことが多い。
- (ii)不適切な操作により多量な煤が発生した場合に閉塞を起こしやすく、逆洗や煤の加熱燃焼など閉塞対策が必要になるものが多い。
- (iii)燃料中の灰分がフィルタ材の細孔に溜り、目詰まりを発生させるために寿命が短くなる。
- (iv)圧損を低く抑え、かつ堆積した煤の燃焼などの除去手段を設けた場合の耐熱性を得るために、高価なコージエライトなどのセラミックスや金属を数 μ m~数十 μ mの細孔を多数有する多孔体に成形する必要があり、DPFの価格が極めて高価となり、DPF普及の妨げになっている。

[0005]

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、安価な材料で構成でき、しかも目詰 まりや灰分の閉塞に強く、逆洗や煤の加熱燃焼など特別の手段を必要としない新規なフィ ルタ、これを用いた排ガス浄化方法および浄化装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本願で特許請求される発明は以下の通りである。

- (1)排ガス中のNOをNO2 に酸化する、貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタ ルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層 体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。
- (2) 前記酸化触媒層とメタルラスの間に金属酸化物からなる中間層が設けられている ことを特徴とする(1)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。
- (3) 前記積層体が筒状の金属枠に収容され、かつ該金属枠と接する積層体の周囲が無 機繊維シートでシールされていることを特徴とする(1)または(2)に記載のディーゼ ルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。
- (4) 前記積層体の積層面が前記金属枠の開口部に面するように収容されていることを 特徴とする(3)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。
- (5) 前記積層体の側面が前記金属枠の開口部に面するように収容されていることを特 徴とする(3)に記載のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタ。

[0007]

- (6) (1) ~ (4) のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入してガス中の粒 状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に流入させること を特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。
- (7) (1) \sim (3) または (5) のいずれかに記載のフィルタに被浄化ガスを流入し てガス中の粒状物質を除去するに際し、該被浄化ガスを積層体のメタルラス面に直交する ように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄化方法。
- (8) (1) ~ (5) のいずれかに記載のフィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に 設置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【発明の効果】

[0008]

本発明のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタによれば、安価なメタルラ スを所定の方向に交互に積層するという簡単な方法で製造することができ、かつNOの酸 化触媒がコーティングされたメタルラス板と被浄化ガスとの効率的な接触およびガス中の 煤等の効率的な捕集と酸化除去が可能であるため、特に低負荷運転時の閉塞に強く、煤塵 の閉塞時の除去や燃焼のための新たな設備を必要とせず、安価で高性能のDPFを提供す ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0009]

本発明のディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィルタは、排ガス中のNOをNO 2 に酸化する貴金属を含む酸化触媒層が形成されたメタルラス板を、該メタルラス加工時 の引伸し方向が交互に90度異なるように積層した積層体を有する。

本発明に用いられるメタルラスは、例えば、不銹鋼などの板厚1mm以下望ましくは0 . 3 mm以下に加工された薄板鋼材に、多数のスリットを交互に形成し、このスリットと 直交する方向に鋼材を引き延ばすメタルラス加工により、数mmの開口径を有する多孔板 に加工することにより得られる。メタルラスの材質は、使用温度および使用時間にもよる が、一般的にはSUS430, SUS304などが用いられる。また高温酸化を防止する 目的でアルミニウムを添加した材料を使用してもよく、また軟鋼であってもよい。

[0010]

メタルラスは、加工時の減摩油等が除去されたのち、そのまま、または予めシリカ、ア ルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物からなる中間層がコーティングされ、乾 燥または焼成された状態で、NOをNO2 に酸化する貴金属を担持した触媒がその表面に コーティングされる。

NOの酸化触媒としては、Pt、Pd、Rhを単独または組み合わせて用いることがで きる。特にPtを単独で使用した場合でも好結果を与えることができる。またこれらの貴 金属の担体には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアのほか、耐熱性の向上を目的 にアルカリ土類または希土類を添加したアルミナなどを用いることができる。特に硫黄分 の多い重油焚エンジンの処理には、SOxに犯されないチタニアやシリカを用いるのが好 ましい。またメタルラスへの触媒の担持量は、圧力損失等の点から $5\sim 1$ 0 0 g/m 2 と するのが好ましく、貴金属のみの担持量は、触媒効果や経済性の点から $0.01\sim0.2$ g/m^2 とするのが好ましい。酸化触媒層は公知の方法で形成することができる。例えば 、各種触媒成分等を含む溶液またはスラリにメタルラスを浸漬し、液切りした後、乾燥、 焼成することにより行われる。

[0011]

酸化触媒層がコーティングされたメタルラス板は、所定の寸法に切断された後、複数枚 積層して積層体とされる。この際、メタルラス板の積層は、メタルラス加工時の引伸し方 向(図1のA方向)が、交互に90度異なるように積層する必要がある。このメタルラス 板を積層した積層体は、比重が約1程度であり、空隙率にして80%を超える多孔体と考 えることができ、このような構成とすることにより、積層体を通過する被浄化ガスの流れ を変則的な流れとすることができ、これにより、ガスとメタルラス板との効率的な接触と 、ガス中のDPの効率的な捕集および酸化除去が可能になり、低負荷運転時の煤等による 閉塞や圧力損失を防ぐことができる。

[0012]

すなわち、本発明におけるメタルラス板の模式的な形態は、図3に示すように切り立っ た状態の壁状物になっている。これを多数枚積層した積層体に、DPを含むディーゼルエ ンジンからの被浄化ガスを通過させると、切り立ったメタルラス板1で渦流が発生し、ガ スとメタルラス板との接触効率が飛躍的に向上する。その結果、ガス中に含まれるDP2 はメタルラス板に激しく衝突して捕集されるとともに、メタルラス板の後流部の流速の遅 い部分に堆積する。一方、被浄化ガス中のNOはコーティングされた貴金属触媒成分の作 用により NO_2 に酸化され、発生した NO_2 はメタルラス板に捕集または堆積したDP中 の可燃分を酸化させる。DP中のなかの灰分は、燃焼状態にもよるが10%以下であり、 DPの可燃分の燃焼により捕集・堆積する粒子の比重は飛躍的に小さくなり、その結果、 前述したメタルラス板が形成する切り立った壁状物で発生する渦流により、メタルラス板 から剥がされ、飛散させられる。

[0013]

従って、セラミック多孔体や金属織布製DPFなどの微細な細孔しか持たないDPFに おいて細孔が閉塞して逆洗や煤の燃焼操作が必要となる条件下においても、閉塞による圧 損の上昇を招くことなく、長期間の運転が可能になる。

さらに、触媒を担持したラス板を多数枚重ねて用いる本発明のDPFでは、触媒の担持 された単位体積当りの面積が大きいため、ガス中のNOの酸化活性に優れ、貴金属使用量 を低下させることができ、また上記面積が大きいためにエンジンの起動時に発生する油分 ミストや未燃炭化水素を酸化し易く、ディーゼルエンジン始動時に特有の黒煙や悪臭の除 去性能に優れる。

[0014]

本発明における積層体の形状は、被浄化ガスの通過方向によっても異なるが、通常、ガ ス通過方向の長さが $100\sim600$ mmになるようにその形状が工夫される。積層体は、 通常、筒状の金属枠に収容して使用されるが、収容する際には、粒状物質の除去性能を向 上させるために金属枠と接する積層体の周囲を無機繊維シートでシールすることが好まし

本発明において、被浄化ガスを積層体に流入させてガス中の粒状物質を捕集し、酸化除 去する際、被浄化ガスの流入は以下のようにして行うことができる。一つの方法は、図 2 (A) に示すように、被浄化ガスを積層体のメタルラス板面に平行に流入させる方法である

。この場合には積層体の側面(メタルラス板の切断面)が筒状金属枠の開口部に位置する ように該金属枠に収容すればよい(図5参照)。他の方法は、図2(B) に示すように、被 浄化ガスを積層体の積層面(メタルラス板表面)に直交する方向に流入させる方法であり 、この場合には積層体の積層面が筒状の金属枠の開孔部に位置するように該金属枠に収容 すればよい(図6参照)。

【実施例】

[0015]

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるもので はない。

[実施例1]

厚さ0.2 tのSUS430の帯鋼を、送り幅0.47mmでラス切り加工して図4の 目形状を有するラス板を得た。これを、チタニア(石原産業社製CR50)40重量%、 シリカゾル (Si〇2 含有量20重量%) 20重量%、ポリビニールアルコール1重量% および残り水からなるスラリ中に浸漬した後、引上げてエアーブローして余剰スラリを除 去し、150℃で乾燥して不溶化処理し、担持量30g/m²の薄い中間層を設けたラス 板を作製した。

[0016]

一方、チタニア(比表面積 9 0 m² / g、石原産業社製) 1 0 0 gに水を 2 0 0 g加え たものに、Pt含有量8重量%のジニトロジアンミン白金溶液を6.25g添加した後、 砂浴上で加熱して蒸発乾固し、得られた塊状物を500℃で焼成し、ハンマーミル粉砕し て触媒粉末を得た。本粉末70g、低表面積チタニア(石原産業社製CR50)30g、 シリカゾル (SiO2:20重量%) 100g、水200gとを混合し触媒スラリを調製 した。本スラリ中に先に中間層をコーティングしたラス板を浸漬後、エアーブローして余 剰スラリを除去し、150℃で乾燥し、600℃で2時間焼成して酸化触媒が33g/m 2 付着したラス板を得た。

得られた触媒付ラス板を150mm角の正方形に切断し、これを交互に90度ずつ向き を変えながら200枚積層し、図5(図2(A)相当)のようにメタルラス板の切断面が筒 状金属枠の開口部に位置するように、かつ金属枠に接する積層体の周囲を無機繊維シート でシールして金属枠に入れ、150mm角、長さ150mmのDPFとした。DPFの触 媒の担持量は44g/L、Pt担持量は0.22g/Lであった。

[0017]

[実施例2]

実施例1において、触媒付ラス板の積層体を図6(図2(b) 相当)のように積層面が筒 状の金属枠の開孔部に位置するよう金属枠に入れた以外は実施例1と同様にしてDPFを 作製した。

[0018]

「実施例3〕

実施例1の酸化触媒成分の調製において、チタニアの代わりに、水酸化アルミニウム粉 末に硝酸セリウムを水に溶かしてA1/Ce原子比が90/10になるように添加して蒸 発乾固した後、500℃で焼成した物を用いた以外は、実施例1と同様にしてDPFを作 製した。

[0019]

[比較例1]

ハニカム成形体の流路を交互に栓をして作製されたコージエライトセラミック製市販D PF (NGK社製、セル数100cpsi、5.66インチφ×6インチ長) に、チタニ アゾル (石原産業社製、TiO2 含有量30重量%)を含浸させた後、遠心分離機で液切 りしてTiO2 を60g/L担持させ、150℃で乾燥し、その後、ジニトロジアンミン 白金酸溶液をPtとして0.2g/Lになるように含浸させ、乾燥後、600℃で2時間 焼成して触媒付DPFを作製した。

[0020]

<試験例>

実施例1~3および比較例1で得られたDPFを、A重油を燃料とするディーゼルエン ジン出口に設置し、ガス量と下記事項を調べ、その結果を表1に示した。

- (1) エンジン起動時の黒煙の有無
- (2) 低負荷運転時 (DPF温度約300℃) における圧損の上昇の有無
- (3) 100%定格運転時 (DPF温度約400℃) における圧損と上昇の有無
- (4) 100%定格運転時のDPF出入口における粒状物質の濃度

[0021]

【表1】

	起動時 黒煙の 目視 状況	低負荷 時の 圧損 上昇	100%負荷時の状況		100%負荷時のDP濃度	
			圧損 (mmH₂0)	上昇の 有無	DPF 入口 (mg/m³)	DPF 出口 (mg/m³)
実施例 1 実施例 2 実施例 3	なしなし	僅少 僅少 僅少	1 4 0 2 0 0 1 4 0	なし なし なし	2 8 2 8 2 2	9 8 9
比較例1	なし	急上昇 2時間 で閉塞	3 2 0	5 時間で 40mmH₂0 上昇	2 8	4

[0022]

表1から明らかなように、比較例1のDPFは、圧損が高く、低負荷運転時のようにD PFの温度が低い場合には圧損の経時的上昇により運転することができないばかりでなく 、温度の高い定格運転時においても大きな圧損の微上昇が続いた。これに対し、本発明(実施例1~3)のDPFは、圧損が低い上、低負荷運転時の圧損上昇が小さく、運転に支 障をきたすことがなく、また定格運転時における圧損も比較例1に比べて数分の1と小さ く、優れていることがわかった。また定格運転時の煤塵濃度も $1~0~\mathrm{mg/m^3}$ 以下であっ た。

さらに、比較例1のDPFでは定格運転時の煤塵濃度は低いが、低負荷時の圧損が大き く、2時間で閉塞するため、実用に供するためには低負荷運転を可能にするための装置や 、定格運転時における圧損の上昇を元に戻すための手段や制御装置が必要になるが、本発 明のDPFによれば、何ら特別の手段を用いることなく、低負荷運転を継続することがで きる上、定格負荷圧損が低くエンジン出力を発電等に有効に用いることが可能であること がわかった。

【産業上の利用可能性】

[0023]

本発明によれば、ディーゼルエンジンから排出される粒状物質を、低通風損失で、かつ 特別なメンテナンスを必要とすることなく除去できるため、安価なDPFを提供できるた め、大気環境汚染防止に有用であり、社会的、経済的効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

[0024]

- 【図1】メタルラスの形状と引伸し方向を示す図。
- 【図2】本発明におけるメタルラス板を用いたDPFの基本構造の説明図。
- 【図3】本発明におけるメタルラス板の形態の模式的説明図。
- 【図4】実施例1で用いたメタルラス板の形状を示す図。

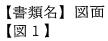
【図5】実施例1で用いたDPFの構造説明図。

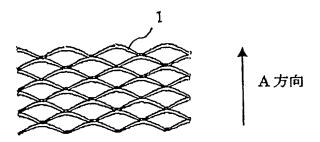
【図6】実施例2で用いたDPFの構造説明図。

【符号の説明】

[0025]

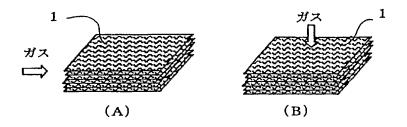
1…メタルラスまたは触媒付メタルラス、2…粒状物質、3…筒状の金属枠、4…無機 繊維シール材



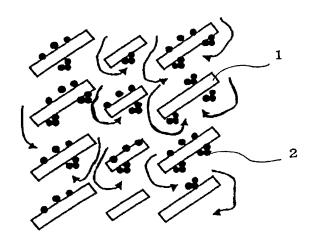


1:メタルラス(または触媒付メタルラス)

【図2】

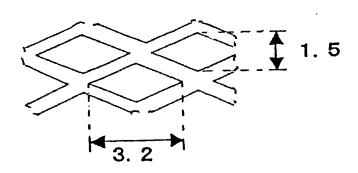


【図3】

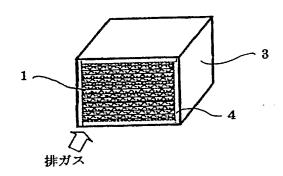


2:粒状物質





【図5】

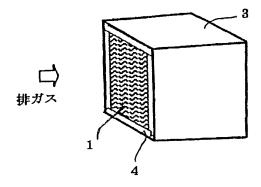


1:触媒付メタルラス

3:筒状の金属枠

4:無機繊維シール材

【図6】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】安価な材料で構成でき、しかも目詰まりや灰分の閉塞に強く、逆洗や煤の加熱燃 焼など特別の手段を必要としない新規なフィルタ、これを用いた排ガス浄化方法および浄 化装置を提供する。

【解決手段】(1) 排ガス中のNOをNO2 に酸化する貴金属を含む酸化触媒層が形成され たメタルラス板を、該メタルラス加工時の引伸し方向が交互に90度異なるように積層し た積層体を備えていることを特徴とするディーゼルエンジン排ガス用粒状物質除去フィル タ。(2) 前記フィルタに被浄化ガスを積層体のメタルラス面に平行に、または積層体のメ タルラス面に直交するように流入させることを特徴とするディーゼルエンジンの排ガス浄 化方法。(3) 前記フィルタを、ディーゼルエンジンの排気口に設置したことを特徴とする 排ガス浄化装置。

【選択図】 図 2



特願2003-393849

出願人履歴情報

識別番号

[000005441]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1998年 5月 6日

住所変更

東京都港区浜松町二丁目4番1号

バブコック日立株式会社